ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XV

ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ

Ἐπὶ τῷ σκοπῷ διερευνήσεως τῆς συντάξεως καὶ ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν μορίων, προσφάτως ἔχουν ἀναπτυχθῆ τεχνικαί τινες μέθοδοι ἐρεύνης, αἱ ὁποῖαι συχνάκις ἀποδεικνύονται ὡς ἐκπληκτικῶς ἀποτελεσματικαί, δηλ. ἱκαναὶ νὰ δώσουν ἀπάντησιν εἰς ἐρωτήματα ἐπὶ λεπτομερειῶν τινῶν ἀπροσίτων διὰ τὰς κλασσικωτέρας μεθόδους. Ὡς «νέαι» νοοῦνται αἱ μέθοδοι αἱ ὁποῖαι ἀνεπτύχθησαν κυρίως μετὰ τὸν Β' Παγκόσμιον Πόλεμον. Μεταξὺ αὐτῶν συγκαταλέγονται ἡ φασματοσκοπία μικροκυμάτων, ὁ πυρηνικὸς μαγνητικὸς συντονισμὸς (nmr), ὁ συντονισμὸς ἠλεκτρονιακῆς αὐτοστροφῆς (esr), ὁ πυρηνικὸς τετραπολικὸς συντονισμὸς (nqr), τὸ φαινόμενον Mössbauer κλπ. Δὲν χωρεῖ δὲ ἀμφιβολία ὅτι τὸ μέλλον μᾶς ἐπιφυλάσσει καὶ ἄλλας παρομοίας ἐκπλήξεις, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν πρακτικὴν καὶ θεωρητικὴν ἀξιοποίησιν πρωτοτύπων ἰδεῶν.

Ἡ περιγραφὴ ὅλων αὐτῶν τῶν μεθόδων εἰς ἓν στοιχειῶδες, ὡς ἐν προκειμένῳ, διδακτικὸν σύγγραμμα οὐδένα σκοπὸν θὰ ἐξυπηρέτει. Ἀντ' αὐτοῦ κρίνεται προτιμητέον νὰ περιγραφοῦν εἰς τὸ παρὸν κεφάλαιον, μὲ ὅλην τὴν δυνατὴν συντομίαν, αἱ βασικαὶ θεωρητικαὶ καὶ τεχνικαὶ ἀρχαὶ μιᾶς ἐκ τῶν ἐν λόγῳ μεθόδων, ἤτοι τοῦ πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ, πρῶτον διότι αὕτη φαίνεται ὡς ἡ πλέον σημαντική, δεύτερον διότι ἡ γνῶσις αὐτῆς διευκολύνει τὰ μέγιστα τὴν κατανόησιν δύο τουλάχιστον ἐκ τῶν ἄλλων μεθόδων (esr καὶ nqr) καὶ τρίτον διότι αἱ μέθοδοι τῆς Κβαντικῆς Χημείας, αἱ ὁποῖαι ἀνεπτύχθησαν εἰς τὰ προηγούμενα κεφάλαια συνιστοῦν, ἐν προκειμένω, σημαντικὴν βοήθειαν.

Ἡ μέθοδος διεθνῶς ἀναφέρεται ὡς nmr (ἐκ τῶν ἀρχικῶν τῶν λέξεων nuclear magnetic resonance). Κατ' ἀντιστοιχίαν, κατωτέρω θὰ ἀναφέρωμεν ταύτην ὡς μέθοδον πμσ.

1. Μαγνητικὸν πεδίον καὶ μαγνητικὴ ροπή.

Ἡ δύναμις, F, ἡ ἀσκουμένη μεταξὺ δύο ποσοτήτων μαγνητισμοῦ, π.χ. μεταξὺ τῶν ἄκρων δύο μαγνητῶν, ἐχόντων τὴν μορφὴν μακρᾶς ράβδου, ὑπακούει εἰς τὸν (μαγνητικόν) νόμον τοῦ Coulomb:

$$F = \text{σταθ.} \frac{m_1 \cdot m_2}{r^2} \tag{1}$$

Εἰς τὸ ἠλεκτρομαγνητικὸν σύστημα μονάδων (ΗΜΜ) ἡ σταθερὰ λαμβάνεται ὡς ἴση πρὸς τὴν μονάδα, διὰ τὸ κενόν. Οὕτω προκύπτει ἡ ΗΜΜ – ποσότητος μαγνητισμοῦ, ὡς ἡ ποσότης μαγνητισμοῦ, ἡ ὁποία, εὑρισκομένη εἰς ἀπόστασιν 1 cm ἀπὸ ἄλλης ἴσης ποσότητος, ἀσκεῖ ἐπ' αὐτῆς, ἐν κενῷ, δύναμιν μιᾶς δύνης.

Ἡ δύναμις, ἡ ἀσκουμένη ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου ἐπὶ μιᾶς ποσότητος μαγνητισμοῦ, m, εἶναι ἀνάλογος τῆς m, ὁ δὲ λόγος αὐτῶν καλεῖται ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, H:

$$H = \frac{F}{m} \tag{2}$$

Συνεπῶς, ἡ ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, H, εἶναι ἀνυσματικὸν μέγεθος καὶ ἔχει τὴν διεύθυνσιν καὶ (κατὰ συνθήκην) τὴν φορὰν τῆς δυνάμεως F, ἐφ' ὅσον ἡ m εἶναι βόρειος ποσότης μαγνητισμοῦ.

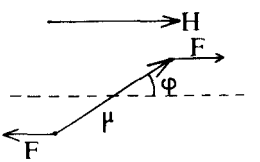
Ἡ ΗΜΜ — ἐντάσεως μαγνητικοῦ πεδίου καλεῖται Gauss καὶ ὁρίζεται ἐκ τῆς (2) διὰ F εἰς δύνας καὶ m εἰς ΗΜΜ — ποσότητος.

Ἡ μαγνητικὴ ροπή, μ, ἑνὸς εὐθυγράμμου μαγνήτου ὁρίζεται ὡς τὸ γινόμενον τῆς ποσότητος, m, τοῦ ἑνὸς πόλου ἐπὶ τὴν ἀπόστασιν, x, μεταξὺ τῶν δύο πόλων:

$$\mu = m \cdot x \tag{3}$$

εἶναι δὲ ἄνυσμα, μὲ φορὰν ἐκ τοῦ νοτίου πρὸς τὸν βόρειον πόλον.

Ἐὰν μαγνητικὸν δίπολον εὑρεθῇ ἐντὸς ὁμογενοῦς μαγνητικοῦ πεδίου, ὑφίσταται τὴν ἐπίδρασιν ζεύγους δυνάμεων, τείνοντος νὰ καταστήσῃ τὴν μαγνητικήν του ροπὴν παράλληλον καὶ ὁμόρροπον πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ πεδίου (σχ. 126):



Σχ. 126.

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν σχέσεων (2) καὶ (3) μετὰ τῆς γνωστῆς σχέσεως διὰ τῆς ὁποίας ὁρίζεται ἡ (μηχανικὴ) ροπή, M, ἑνὸς ζεύγους ($M = F \cdot x \cdot \sin\varphi$), εὐκόλως δεικνύεται ὅτι

$$M = \mu \cdot H \cdot \sin\varphi \tag{4}$$

ἤτοι, ἡ μηχανικὴ ροπὴ ἡ ἀσκουμένη ἐπὶ τοῦ μαγνήτου εἶναι ἀνάλογος τῆς μαγνητικῆς του ροπῆς καὶ τῆς ἐντάσεως τοῦ πεδίου. Τὴν ἐλαχίστην δυναμικὴν ἐνέργειαν ἔχει ὁ μαγνήτης διὰ $\varphi = 0$. Ἵνα περιστραφῇ ἐκ τῆς θέσεως ταύτης κατὰ γωνίαν φ, ἀπαιτεῖται νὰ καταβληθῇ ἔργον, τὸ ὁποῖον παριστᾷ τὴν ἐπὶ πλέον δυναμικήν του ἐνέργειαν, V_φ, εἰς τὴν νέαν θέσιν. Αὕτη ὑπολογίζεται εὐκόλως ὡς ἑξῆς:

$$V_\varphi = \int_0^\varphi M d\varphi = \int_0^\varphi \mu H \sin\varphi d\varphi = \mu H \left[-\cos\varphi\right]_0^\varphi =$$
$$= \mu H \left[-\cos\varphi + 1\right] = \mu H - \mu H \cos\varphi$$

Εἰς τὴν θέσιν $\varphi = 0$ ἡ V_φ εἶναι μηδέν. Ἀλλὰ τὸ δίπολον εἰς τὴν θέσιν αὐτὴν δὲν ἔχει ὁλικὴν ἐνέργειαν μηδέν. Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ περὶ οὗ ὁ λόγος μαγνητικὸν δίπολον εἶναι δυνατὸν νὰ εἶναι ἓν ἠλεκτρόνιον, τὸ ὁποῖον, ἀναλόγως τοῦ τροχιακοῦ ἐπὶ τοῦ ὁποίου εὑρίσκεται, θὰ ἔχῃ μίαν ἐνέργειαν ἀνεξαρτήτως τῆς ὑπάρξεως ἢ μὴ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου. Ἔστω ὅτι τὸ δίπολον ἄνευ μαγνητικοῦ πεδίου ($H = 0$) ἔχει ἐνέργειαν E_0 (τότε βεβαίως ὁ προσανατολισμός του δὲν ἔχει σημασίαν). Ἐὰν ἤδη ἐφαρμόσωμεν πεδίον ἐντάσεως H, διατηροῦντες τὸ δίπολον εἰς θέσιν κάθετον πρὸς τὴν **H**, δηλ. εἰς $\varphi = 90^0$, εἶναι εὔκολον νὰ ἴδωμεν ὅτι τὸ δίπολον δὲν θὰ ἀποκτήσῃ ἐπὶ πλέον ἐνέργειαν, λόγῳ μαγνητικοῦ πεδίου. Πρὸς τοῦτο, ἂς ὑπολογίσωμεν τὸ ἔργον τὸ ὁποῖον θὰ παραγάγουν αἱ δύο δυνάμεις αἱ ἀσκούμεναι ἐπὶ τῶν πόλων τοῦ διπόλου (κατὰ τὴν σχέσιν 2) ἵνα μεταφέρουν τὸ δίπολον ἀπὸ τὸν χῶρον ὅπου ἡ ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου εἶναι H, μέχρις $H = 0$. Τὸ ἔργον ἑκάστης θὰ εἶναι (ἀπολύτως): $\int_H^0 F ds$. Ἀλλ' ἐπειδὴ αἱ δύο δυνάμεις εἶναι ἀπολύτως μὲν ἴσαι, ἀλλ' ἑτερόσημοι, ἡ δὲ διαδρομὴ θὰ εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ἀμφοτέρας, τὸ ἄθροισμα τῶν δύο ἔργων θὰ εἶναι μηδέν.

Ἄρα εἰς τὴν θέσιν $\varphi = 90^0$ ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου τὸ δίπολον ἔχει ὁλικὴν ἐνέργειαν μόνον E_0. Ἐφ' ὅσον δὲ ἡ ἐνέργεια προσανατολισμοῦ, τὴν ὁποίαν ἐκφράζει ἡ V_φ, ἔχει τιμὴν μH διὰ $\varphi = 90^0$, ἕπεται ὅτι εἰς θέσιν $\varphi = 0$ (ὅπου ἡ V_φ εἶναι μηδέν) ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια θὰ εἶναι $E_0 - \mu H$. Ἑπομένως, ἐὰν τὴν ἐνέργειαν ταύτην, $E_0 - \mu H$, προσθέσωμεν εἰς τὴν V_φ, θὰ ἔχωμεν τὴν ὁλικὴν ἐνέργειαν τοῦ διπόλου, ἐντὸς πεδίου H καὶ διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς γωνίας φ:

$$E = E_0 - \mu H \cos\varphi \tag{5}$$

Δέον ὅπως προσεχθῇ ὅτι ὡς φ ὡρίσθη ἡ γωνία μεταξὺ τῶν ἀνυσμάτων **μ** καὶ **H**.

2. Τροχιακὴ στροφορμὴ καὶ ἡ ἀντίστοιχος μαγνητικὴ ροπή.

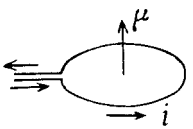
Ἐκ τῶν νόμων Biot - Savart καὶ Laplace προκύπτει ὅτι κλειστὸς ἀγωγὸς διαρρεόμενος ὑπὸ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος συμπεριφέρεται ὡς μαγνήτης μὲ ὡρισμένην μαγνητικὴν ροπήν:

$$\mu = i \cdot S \tag{6}$$

ὅπου S τὸ ἐμβαδὸν τῆς ἐπιφανείας τῆς ὁποίας περίμετρον (ἢ περιφέρειαν) ἀποτελεῖ ὁ ἀγωγὸς καὶ i ἡ ἔντασις τοῦ δι' αὐτοῦ διερχομένου ρεύματος. Ἐὰν ὁ ἀγωγὸς εἶναι κυκλικὸς μὲ ἀκτίνα r, τότε

$$\mu = i\pi r^2$$

Ἡ φορὰ τῆς μαγνητικῆς ροπῆς, **μ**, ἀκολουθεῖ τὸν κανόνα τοῦ δεξιοστρόφου κοχλίου (σχ. 127).



Σχ. 127.

Ἀλλ' ἂς μὴ λησμονῶμεν τὴν συνθήκην κατὰ τὴν ὁποίαν ὡς φορὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος λαμβάνεται ἡ ἀντίθετος πρὸς τὴν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων.

Ἐκ τῆς Κυματομηχανικῆς γνωρίζομεν ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ περιβλήματος τῶν ἀτόμων δύνανται νὰ ἔχουν τροχιακὴν στροφορμὴν ὡς μετρήσιμον μέγεθος. Τοῦτο σημαίνει ὅτι δὲν ἐρχόμεθα εἰς ἀντίφασιν πρὸς τὴν Κυματομηχανικὴν ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν διὰ τοὺς ὑπολογισμούς μας τὸ πρότυπον τοῦ κινουμένου ἐπὶ κλειστῆς τροχιᾶς ἠλεκτρονίου, ἀρκεῖ ἡ τιμὴ τῆς ὑποτιθεμένης στροφορμῆς λόγῳ τῆς περιφορᾶς ταύτης (τὴν ὁποίαν καλοῦμεν τροχιακὴν στροφορμήν) νὰ εἶναι ὅση προβλέπεται ὑπὸ τῆς Κυματομηχανικῆς. Γνωρίζομεν ἐπίσης ὅτι πλῆθος πειραματικῶν δεδομένων μᾶς ὑποχρεώνουν νὰ δεχθῶμεν ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια ταῦτα ἐκτὸς τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς ἔχουν καὶ τοιαύτην ὀφειλομένην εἰς ἰδίαν περιστροφὴν τὴν ὁποίαν ἔχομεν καλέσει στροφορμὴν ἐξ αὐτοστροφῆς.

Εἰς τὸ ζήτημα τὸ ὁποῖον μᾶς ἀπασχολεῖ ἐνταῦθα θὰ γνωρίσωμεν καὶ ἄλλα τινὰ πειραματικὰ δεδομένα, δυνάμενα νὰ ἑρμηνευθοῦν μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι καὶ οἱ πυρῆνες τῶν ἀτόμων δύνανται νὰ ἔχουν ἰδίαν περιστροφὴν (spin). Προηγουμένως ὅμως ὀφείλομεν νὰ κατανοήσωμεν, πῶς ἡ στροφορμὴ ἠλεκτρικῶς φορτισμένου σωματιδίου συνεπάγεται μαγνητικὴν ροπήν: Πρὸς τοῦτο, ἠλεκτρόνιον ἔχον τροχιακὴν στροφορμὴν **l**, δύναται νὰ θεωρηθῇ ὅτι κινεῖται ἐπὶ τροχιᾶς, π.χ. κυκλικῆς μὲ ἀκτίνα r. Τότε ἡ γωνιακή του ταχύτης εἶναι καθωρισμένη διότι, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Μηχανικῆς, πρέπει

$$l = m \cdot v \cdot r = m \cdot \omega \cdot r^2 \tag{7}$$

ὅπου m εἶναι ἡ μᾶζα του, v, ἡ γραμμικὴ καὶ ω ἡ γωνιακή του ταχύτης.

Ἀφ' ἑτέρου, ὅμως, ἠλεκτρόνιον κινούμενον ἐπὶ κυκλικῆς τροχιᾶς ἰσοδυναμεῖ μὲ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα τοῦ ὁποίου τὴν ἔντασιν δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ: $i =$ φορτίον/χρόνος. Ἐὰν ἡ γωνιακὴ ταχύτης εἶναι ω, ἡ συχνότης θὰ εἶναι $\omega = 2\pi\nu$ καὶ $\nu = \omega/2\pi$. Δηλαδὴ τὸ ἠλεκτρόνιον (μὲ φορτίον $-e$) διέρχεται διὰ τοῦ ἰδίου σημείου τῆς τροχιᾶς $\omega/2\pi$ φορὰς ἀνὰ δευτερόλεπτον. Ἑπομένως, ἡ τοιαύτη ὑποτιθεμένη κίνησίς του ἰσοδυναμεῖ μὲ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ἐντάσεως

$$i = -e\frac{\omega}{2\pi}$$

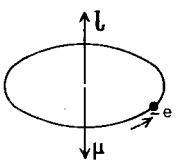
Ἐὰν συνδέσωμεν μὲ τὴν σχέσιν (6) ἔχομεν

$$\mu = -e\frac{\omega}{2\pi}\pi r^2 = -\frac{1}{2}e\omega r^2$$

καὶ διὰ συνδυασμοῦ μὲ τὴν (7) εὑρίσκομεν

$$\frac{\mu}{l} = -\frac{e}{2m} \tag{8}$$

Διαπιστοῦμεν οὕτως ὅτι, ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει τροχιακὴν στροφορμὴν **l** (ὡς ὑπαγορεύει ἡ Κυματομηχανική), ταύτην δυνάμεθα νὰ μελετήσωμεν διὰ τῆς μαγνητικῆς ροπῆς, **μ**, τὴν ὁποίαν συνεπάγεται κατὰ τὴν σχέσιν (8).



Σχ. 128.

Ἂς προσέξωμεν μόνον ὅτι αἱ **μ** καὶ **l** ἔχουν ἀντίθετον φοράν. Τοῦτο προέκυψε διότι ἡ φορὰ τῆς κινήσεως τοῦ ἠλεκτρονίου εἶναι ἀντίθετος τῆς κατὰ συνθήκην φορᾶς τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος (σχ. 128).

3. Ἡ μαγνητόνη τοῦ Bohr.

Τὴν ὕπαρξιν μαγνητικῆς ροπῆς δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν πειραματικῶς τῇ βοηθείᾳ τοῦ φαινομένου Zeeman, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν σχέσιν (5).

Ἄτομα εὑρισκόμενα εἰς μοναδικὰς ἀτομικὰς καταστάσεις, π.χ. ^1P, ^1D κλπ. (ὁπότε αἱ αὐτοστροφαὶ τῶν ἠλεκτρονίων των ἐξουδετε-

ροῦνται ἀμοιβαίως) ἔχουν μόνον τροχιακὴν στροφορμὴν τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος εἶναι $\sqrt{L(L+1)}\,\frac{h}{2\pi}$, ὅπου $L=1$ διὰ τὴν ^1P, $L=2$ διὰ τὴν ^1D κλπ. Ἑπομένως ἄτομα εἰς τοιαύτας καταστάσεις, ἐὰν εὑρεθοῦν ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου, θὰ ἔχουν διάφορον ἐνέργειαν διὰ τοὺς διαφόρους δυνατοὺς προσανατολισμοὺς τῆς στροφορμῆς των. Ἀλλ' ὀλίγοι μόνον εἶναι οἱ δυνατοὶ οὗτοι προσανατολισμοί, λόγῳ τοῦ γνωστοῦ φαινομένου τῆς κβαντώσεως τῆς κατευθύνσεως τῆς στροφορμῆς. Οὕτω ἡ προβολὴ τοῦ ἀνύσματος τῆς στροφορμῆς ἐπὶ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου δύναται νὰ λάβῃ μόνον τὰς τιμὰς $M_L\frac{h}{2\pi}$, ὅπου $M_L = L,\ L-1,\ L-2, \ldots, -L$. Εἰς ἑκάστην ἐκ τῶν ἐπιτρεπομένων τιμῶν τοῦ μαγνητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, M_L, τὸ ἄτομον ἔχει διάφορον ἐνέργειαν. Αὕτη δύναται νὰ ὑπολογισθῇ διὰ συνδυασμοῦ τῶν σχέσεων (5) καὶ (8)

$$E = E_0 + \frac{e}{2m} H\, l\cos\varphi \tag{9}$$

Ἀλλὰ $l\cdot\cos\varphi$ εἶναι ἡ συνιστῶσα τῆς στροφορμῆς κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου

$$l\cos\varphi = M_L\frac{h}{2\pi}$$

$$E = E_0 + \frac{e}{2m} H M_L \frac{h}{2\pi} \tag{10}$$

Ἐν τέλει ἡ διαφορὰ ἐνεργείας δύο καταστάσεων τῶν ὁποίων ὁ M_L διαφέρει κατὰ μονάδα θὰ εἶναι:

$$\Delta E = \frac{e}{2m}\,\frac{h}{2\pi} H \qquad (\Delta M_L = 1) \tag{11}$$

Ἐπειδὴ δέ, ὡς εἴθισται, τὸ μὲν ἠλεκτρικὸν φορτίον ἐκφράζεται εἰς τὸ ἠλεκτροστατικὸν σύστημα μονάδων ($e = 4.803 \times 10^{-10}$ ΗΣΜ - φορτίου), ἡ δὲ ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου εἰς Gauss, ἤτοι εἰς τὸ ἠλεκτρομαγνητικὸν σύστημα, λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν γνωστὴν σχέσιν 1 ΗΣΜ - φορτίου $= \frac{1}{c}$ ΗΜΜ - φορτίου, ὅπου c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός, γράφομεν τὸν τελευταῖον τύπον:

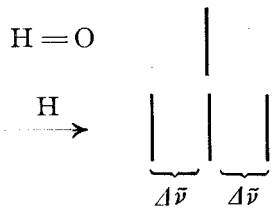
$$\Delta E = \frac{eh}{4\pi mc} H \tag{12}$$

(διὰ e εἰς ΗΣΜ - φορτίου καὶ H εἰς Gauss)

Ἡ ποσότης $eh/4\pi mc$ ὀνομάζεται μαγνητόνη τοῦ Bohr ($1\mu_B$). Ἀποτελεῖται ἐκ παγκοσμίων σταθερῶν καὶ ἔχει διαστάσεις μαγνητικῆς ροπῆς. Αὕτη εἶναι ἡ φυσικὴ μονὰς μαγνητικῆς ροπῆς διὰ τὸ ἠλεκτρόνιον, ἡ δὲ τιμή της ὑπολογίζεται εἰς

$$1\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 9.273 \times 10^{-21} \text{ ΗΜΜ - μαγνητ. ροπῆς}$$

Ἡ θεωρητικῶς ὑπολογισθεῖσα αὕτη τιμὴ τῆς μ_B δύναται νὰ μετρηθῇ πειραματικῶς διὰ τοῦ κανονικοῦ φαινομένου Zeeman κατὰ τὸ ὁποῖον, μία φασματικὴ γραμμή, ἀντιστοιχοῦσα εἰς μοναδικὴν κατάστασιν, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν μαγνητικοῦ πεδίου χωρίζεται εἰς τρεῖς*, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μεσαία διατηρεῖ τὴν ἄνευ πεδίου συχνότητα.



Σχ. 129.

Ἡ διαφορὰ συχνότητος, $\Delta\nu$, τῶν ἑτέρων δύο γραμμῶν ἀπὸ τῆς κεντρικῆς (διαφερουσῶν ἐκ ταύτης κατὰ $\Delta M_L = \pm 1$) ἀναμένεται νὰ εἶναι (ἐκ τῆς (12) καὶ ἐκ τῆς $\Delta E = h\nu$):

$$\Delta E = h \cdot \Delta\nu = 9.273 \times 10^{-21} H$$

καί, διὰ $h = 6.625 \times 10^{-27}$ erg · sec

$$\Delta\nu = 1.4 \times 10^{6} H \text{ sec}^{-1}$$

ἢ

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{\Delta\nu}{c} = 4.67 \times 10^{-5} H \text{ cm}^{-1} \tag{13}$$

Ἡ $\Delta\bar{\nu}$ εἰς τὸ κανονικὸν φαινόμενον Zeeman εὑρίσκεται ἀκριβῶς ὅση προβλέπεται ἀνωτέρω καὶ οὕτως ἐπαληθεύεται ἡ τιμὴ τῆς μ_B.

Οὕτως ἐπαληθεύεται ἐπίσης καὶ ἡ ἁπλῆ σχέσις (8) μεταξὺ στροφορμῆς καὶ μαγνητικῆς ροπῆς. Ἀλλ' ὡς θὰ ἴδωμεν ἀμέσως ἡ σχέσις (8) δὲν ἐπαληθεύεται διὰ τὴν μαγνητικὴν ροπὴν τῆς αὐτοστροφῆς τοῦ ἠλεκτρονίου.

---

* Ἐὰν ἡ παρατήρησις γίνεται κατὰ διεύθυνσιν κάθετον πρὸς τὴν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου.

4. Ἡ μαγνητικὴ ἀνωμαλία τῆς αὐτοστροφῆς καὶ ὁ γυρομαγνητικὸς λόγος.

Ὡς γνωστὸν ὅλαι αἱ ἄλλαι φασματικαὶ γραμμαί, πλὴν τῶν μοναδικῶν, δεικνύουν ἀνώμαλον φαινόμενον Zeeman. Πρὸς ἐξήγησιν αὐτοῦ, ὡς καὶ πλείστων ἄλλων πειραματικῶν δεδομένων, ἀναγκαζόμεθα νὰ δεχθῶμεν ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει στροφορμὴν ἐξ ἰδίας περιστροφῆς, «spin», **s**, τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος πρέπει νὰ εἶναι $\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\,\frac{h}{2\pi}$, οὕτως ὥστε αὕτη νὰ δύναται νὰ προσανατολισθῇ μόνον κατὰ δύο τρόπους, ἤτοι μὲ συνιστῶσαν κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου (βλ. § **V, 5**):

$$s_z = \pm\frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi}$$

Ἀλλὰ τὰ πειραματικὰ αὐτὰ δεδομένα ὑποδεικνύουν ἐπίσης καὶ τὸ μέγεθος τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τὴν ὁποίαν προκαλεῖ ἡ s. Οὕτως, ὁ μὲν ἀριθμὸς τῶν ἐμφανιζομένων διὰ τοῦ ἀνωμάλου φαινομένου Zeeman φασματικῶν γραμμῶν ὑποδεικνύει τὸ μέγεθος τῆς **s**, ἡ δὲ συχνότης εἰς τὴν ὁποίαν ἐμφανίζονται δι' ὡρισμένην ἔντασιν μαγνητικοῦ πεδίου δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ μόνον ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ἡ συνιστῶσα, μ_s τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τῆς **s** κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου ἰσοῦται μὲ μίαν μαγνητόνην Bohr (καὶ ὄχι μὲ ἡμίσειαν). Οὕτως ὁ λόγος τῆς μαγνητικῆς ροπῆς πρὸς τὴν στροφορμὴν εὑρίσκεται ὄχι ὅσος προβλέπεται ὑπὸ τῆς κλασσικῆς σχέσεως (8) ἀλλὰ διπλάσιος

$$\frac{\mu_s}{s_z} = \frac{eh}{4\pi m} \Big/ \frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi} = \frac{e}{m} \tag{14}$$

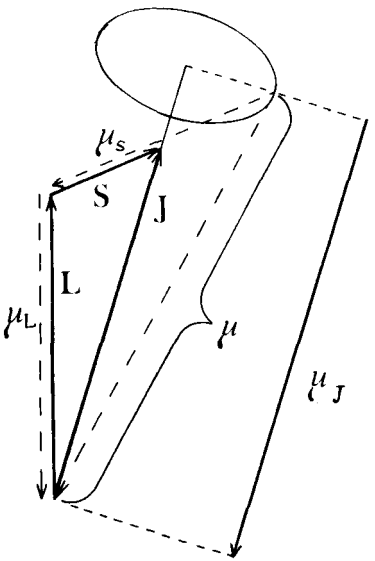
Ἡ ἀνωμαλία αὕτη, ἐπιβαλλομένη ὑπὸ τῶν πειραματικῶν δεδομένων, δὲν δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ.

Μία ἐκ τῶν συνεπειῶν τῆς ἀνωμαλίας ταύτης, ἡ ὁποία ἐνδιαφέρει ἐν προκειμένῳ, εἶναι ἡ διαμόρφωσις τῆς ἐννοίας τοῦ γυρομαγνητικοῦ λόγου.

Ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου τὸ ἄτομον προσανατολίζεται οὕτως ὥστε ἡ ὁλικὴ στροφορμή του, **J**, νὰ ὑπακούῃ εἰς τὸν κανόνα τῆς κβαντώσεως κατευθύνσεως.

Εἰς ἀτομικὰς καταστάσεις μὴ μοναδικὰς τὰ ἠλεκτρόνια ἔχουν γενικῶς συνισταμένην τροχιακὴν στροφορμήν, L, καὶ τοιαύτην λόγῳ αὐτοστροφῆς, S. Ἡ σύζευξις αὐτῶν πρὸς σχηματισμὸν τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς, J, δύναται νὰ γίνῃ ποικιλοτρόπως (βλ. σύζευξις κατὰ Russell — Saunders). Μίαν περίπτωσιν δεικνύει τὸ σχῆμα 130. Ἡ σύν-

θεσις τῶν στροφορμῶν **L** καὶ **S** πρὸς σχηματισμὸν τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς **J** δεικνύεται διὰ παχειῶν γραμμῶν. Αἱ μαγνητικαὶ ροπαὶ μ_L καὶ μ_s, αἱ ὀφειλόμεναι εἰς τὰς στροφορμὰς **L** καὶ **S**, ἔχουν φορὰν ἀντί-



Σχ. 130.

θετον αὐτῶν. Ἡ κλίμαξ αὐτῶν δύναται νὰ ὁρισθῇ αὐθαιρέτως ἄνευ ἀπωλείας γενικότητος καί, πρὸς ἁπλούστευσιν, τὸ μῆκος τοῦ βέλους μ_L δεικνύεται ὡς ἴσον πρὸς τὸ τοῦ L. Τότε ὅμως τὸ μ_s πρέπει νὰ εἶναι διπλάσιον τοῦ **S** λόγῳ τῆς μαγνητικῆς ἀνωμαλίας αὐτοῦ. Ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας παρατηροῦμεν ὅτι ἡ συνισταμένη μαγνητικὴ ροπή, **μ**, δὲν εἶναι παράλληλος πρὸς τὴν ὁλικὴν στροφορμήν, **J**, ἡ δὲ συνιστῶσα αὐτῆς, μ_J, κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῆς **J** δὲν εἶναι οὔτε ἴση μὲ τὴν **J** (ὑπὸ τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν κλίμακα) οὔτε διπλασία.

Ἄρα ὁ λόγος τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς πρὸς τὴν μαγνητικὴν ροπὴν πρέπει νὰ ὑπολογισθῇ δι' ἑκάστην περίπτωσιν συζεύξεως $L - S$ κεχωρισμένως. Ὁ ὑπολογισμὸς οὗτος συνίσταται εἰς ὑπολογισμὸν ἑνὸς παράγοντος g, ὁ ὁποῖος ὀνομάζεται παράγων τοῦ Landé καὶ εἰσάγεται εἰς τὸν τύπον (15) ἀνάλογον τοῦ τύπου (8).

Γνωρίζομεν ὅτι ἐὰν ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς εἶναι J, τὸ μὲν μέγεθος τοῦ ἀνύσματος **J** εἶναι $\sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi}$, ἀλλ' ἡ προβολὴ αὐτοῦ ἐπὶ τὴν διεύθυνσιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου εἶναι

$M_J \frac{h}{2\pi}$ ὅπου $M_J = J, J-1, J-2, \ldots, -J$. Ἀντιστοίχως ἡ συνιστῶσα τῆς ὁλικῆς μαγνητικῆς ροπῆς (μ) κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου, μ_H, θὰ εἶναι:

$$\mu_H = -\frac{e}{2m}\frac{h}{2\pi} M_J g \tag{15}$$

ἐκ τοῦ ὁποίου προκύπτει ὅτι γενικῶς ὁ λόγος τῆς μαγνητικῆς ροπῆς πρὸς τὴν στροφορμήν, ἡ ὁποία τὴν προκαλεῖ (ἐνταῦθα μ_H καὶ $M_J \frac{h}{2\pi}$ ἀντιστοίχως) εἶναι

$$\frac{\mu}{J} = -\frac{e}{2m} g \tag{16}$$

Ἐὰν θέλωμεν πάλιν νὰ ἔχωμεν τὸ e εἰς ἠλεκτροστατικὰς μονάδας καὶ τὸ μ εἰς ἠλεκτρομαγνητικάς, θὰ εἰσαγάγωμεν τὴν ταχύτητα τοῦ φωτὸς εἰς τὸν παρονομαστὴν τοῦ δεξιοῦ μέλους.

Οὕτω προκύπτει ἡ ἔννοια τοῦ γυρομαγνητικοῦ λόγου, γ, ὁ ὁποῖος ὁρίζεται ὡς ὁ λόγος τῆς μαγνητικῆς ροπῆς πρὸς τὴν στροφορμὴν ἡ ὁποία τὴν προκαλεῖ

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P} \tag{17}$$

ὅπου $\mathbf{P}$ ἡ στροφορμή, γενικῶς, τοῦ ἠλεκτρικῶς φορτισμένου σωματιδίου. Ἐνταῦθα $\gamma = -\frac{e}{2m} g$.

Ὡς εἶναι εὐνόητον, κατόπιν τῶν προηγηθέντων, διὰ νὰ ἑρμηνεύσωμεν τὴν διαφορὰν ἐνεργείας μεταξὺ τῶν ἀτομικῶν καταστάσεων ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου, εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γνωρίζωμεν τὴν τιμὴν τοῦ γυρομαγνητικοῦ λόγου. Εἰς τὴν ὡς ἄνω περίπτωσιν τῶν στροφορμῶν τῶν ἠλεκτρονίων, εἰς τὰς ὁποίας ὀφείλεται τὸ φαινόμενον Zeeman, ὁ γ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τοῦ παράγοντος Landé, g, ὁ ὁποῖος ἀφ' ἑτέρου ὑπολογίζεται εὐκόλως ἐπὶ τῇ βάσει σχετικοῦ τύπου.

5. Ἡ αὐτοστροφὴ τῶν πυρήνων.

Ἐκ τῆς μελέτης τῆς ὑπερλεπτῆς ὑφῆς τῶν φασματικῶν γραμμῶν, ἦτο γνωστὸν ὅτι ὡρισμένοι πυρῆνες ἔχουν μαγνητικὴν ροπὴν ὀφειλομένην εἰς ἰδίαν περιστροφήν, ἀνάλογον πρὸς τὴν τῶν ἠλεκτρονίων, ἀλλὰ κατὰ πολὺ μικροτέραν.

Μὴ διαθέτοντες, πρὸς μελέτην τῶν καταστάσεων τοῦ πυρῆνος, θεωρίαν ἐπαρκῶς ἀνεπτυγμένην αὐτοτελῶς, χρησιμοποιοῦμεν κατ' ἀντιστοιχίαν τὰς ἐννοίας καὶ τὰ πορίσματα τῆς Κυματομηχανικῆς καὶ τῆς Κβαντομηχανικῆς τῶν ἠλεκτρονίων.

Οὕτω δεχόμεθα ὅτι ἡ στροφορμὴ τῶν πυρήνων ἐκφράζεται διὰ τοῦ ἀντιστοίχου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, I, οὕτως ὥστε τὸ μὲν μέγεθος τοῦ ἀνύσματος τῆς στροφορμῆς αὐτῆς νὰ εἶναι $\sqrt{I(I+1)}\,\frac{h}{2\pi}$, ἡ δὲ προβολή της ἐπὶ διακεκριμένην τινὰ διεύθυνσιν (π. χ. ἐπὶ τὴν διεύθυνσιν ἐξωτερικοῦ ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου) νὰ εἶναι $M_I\,\frac{h}{2\pi}$, ὅπου $M_I = I,\ I-1,\ I-2,\ \ldots,\ -I$.

Ἕκαστος πυρὴν ἔχει ὡρισμένην τιμὴν τοῦ I, ἡ ὁποία δύναται νὰ εἶναι 0, ἀκέραιος ἢ ἡμιακέραιος. Τὴν τιμὴν ταύτην ἐννοοῦμεν, ὅταν ὁμιλοῦμεν περὶ τοῦ «spin» τοῦ πυρῆνος. Διαφορετικὰ ἰσότοπα ἑνὸς στοιχείου δύνανται νὰ ἔχουν διάφορον I. Διαθέτομεν ὡρισμένους ἐμπειρικοὺς κανόνας βάσει τῶν ὁποίων δυνάμεθα νὰ προβλέψωμεν ἐὰν τὸ I τοῦ πυρῆνος ὡρισμένου ἰσοτόπου εἶναι μηδέν, ἀκέραιος ἢ ἡμιακέραιος:

1. Ἐὰν ὁ μαζικὸς ἀριθμός, A, εἶναι περιττός, τὸ I τοῦ πυρῆνος εἶναι ἡμιακέραιος.

2α. Ἐὰν ὁ μαζικὸς ἀριθμὸς εἶναι ἄρτιος καὶ ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς Z ἐπίσης ἄρτιος, τὸ I εἶναι μηδέν.

2β. Ἐὰν ὁ A εἶναι ἄρτιος ἀλλὰ ὁ Z περιττός, τὸ I εἶναι ἀκέραιος.

Τὴν πραγματικὴν ὅμως τιμὴν τοῦ I, ἐκτὸς τῶν περιπτώσεων ὅπου $I = 0$, δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν μόνον πειραματικῶς.

Ἀντιστοίχως ὁρίζομεν ἐπίσης τὴν πυρηνικὴν μαγνητόνην, μ_N:

$$\mu_N = \frac{e}{2M_p}\,\frac{h}{2\pi} = 5.049 \times 10^{-24}\ \text{HMM - μαγνητ. ροπῆς}$$

ὅπου M_p ἡ μᾶζα τοῦ πρωτονίου (καὶ e εἰς HMM). Ἐνταῦθα, τὰ ἀνύσματα στροφορμῆς καὶ μαγνητικῆς ροπῆς εἶναι ὁμόσημα λόγῳ τοῦ θετικοῦ φορτίου τοῦ πυρῆνος. Κατ' ἀναλογίαν δὲ πάντοτε πρὸς ὅσα γνωρίζομεν διὰ τὸ ἠλεκτρόνιον, ὁρίζομεν τὴν μαγνητικὴν ροπὴν τοῦ πυρῆνος

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_N \mathbf{P}_N \tag{18}$$

ὅπου $\mathbf{P}_N$ τὸ ἄνυσμα τῆς στροφορμῆς τοῦ πυρῆνος (μεγέθους $\sqrt{I(I+1)}$

$\frac{h}{2\pi}$) καὶ γ_N ὁ πυρηνικὸς γυρομαγνητικὸς λόγος. Συγχρόνως δυνάμεθα νὰ ὁρίσωμεν ἕνα παράγοντα g_N διὰ τὸν πυρῆνα, κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὴν σχέσιν (15), χρησιμοποιοῦντες τὴν πυρηνικὴν μαγνητόνην, μ_N, ἀντὶ τῆς τοῦ Bohr.

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2M_p} \mathbf{P}_N \cdot g_N$$

$$\text{ἢ} \qquad \mu_H = \mu_N M_I g_N \tag{19}$$

ὅπου μ_H θὰ εἶναι ἡ συνιστῶσα τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τοῦ πυρῆνος κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου. Τὴν τιμὴν τοῦ γ_N (ἢ ὅ.τ. τοῦ g_N) δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν μόνον πειραματικῶς.

Ἡ μεγάλη ἀξία τῆς μελέτης τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τῶν πυρήνων ἔγκειται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἐκ τῶν στοιχείων τῶν ἀπαρτιζόντων τὰς ὀργανικὰς ἑνώσεις, συνήθως μόνον τὸ ὑδρογόνον παρουσιάζει σημαντικὴν πυρηνικὴν μαγνητικὴν ροπήν. Τοῦτο δὲ ἀποτελεῖ σημαντικὴν διευκόλυνσιν εἰς τὴν ἑρμηνείαν τῶν ἀντιστοίχων φασμάτων, ἔχουσαν σημαντικὰς ἐπιπτώσεις εἰς τὴν ἔρευναν τῆς συντάξεως τῶν ὀργανικῶν ἑνώσεων. Αἱ πλεῖσται ἐξ αὐτῶν ἀποτελοῦνται ἐξ C, H, O καὶ N.

ΠΙΝΑΞ 131.

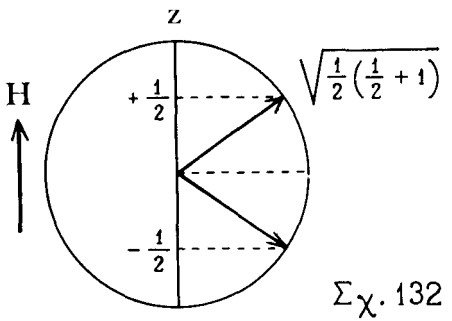
	I	μ	
^{1}H	$\frac{1}{2}$	2.79268	Ἡ μαγνητικὴ ροπή, μ, ἐκφράζεται μὲ μονάδα τὴν πυρηνικὴν μαγνητόνην.
^{12}C	0	0.0	
^{16}O	0	0.0	
^{14}N	1	0.40358	

Ὁ πίναξ 131 δεικνύει ὅτι ἐκ τῶν στοιχείων τούτων μόνον τὸ σύνηθες ὑδρογόνον (δηλ. τὸ πρωτόνιον) ἔχει σημαντικὴν πυρηνικὴν μαγνητικὴν ροπήν.

Ὅθεν, αἱ ἔρευναι ἐπὶ τοῦ πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ ἀναφέρονται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, εἰς τὰ πρωτόνια ἑνὸς μορίου.

Εὐτυχῶς, τὸ πρωτόνιον δὲν ἔχει μόνον μεγάλην μαγνητικὴν ρο-

πήν, ἀλλ' ἐπίσης μικρὰν τιμὴν τοῦ I, ἤτοι 1/2. Ἀποτέλεσμα τούτου εἶναι ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν δυνατῶν καταστάσεων τοῦ πρωτονίου ἐντὸς ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου εἶναι μόνον δύο, αὗται δὲ ἔχουν $M_I = \pm\frac{1}{2}$.



Σχ. 132

Συμφώνως πρὸς τὰς σχέσεις (5) καὶ (19) αἱ καταστάσεις αὐταὶ ἔχουν ἐνέργειαν:

$$E_{1/2} = E_0 - H\mu_H = E_0 - \frac{1}{2}\mu_N g_N H$$
$$E_{-1/2} = E_0 + \frac{1}{2}\mu_N g_N H \tag{20}$$

Τὴν μικροτέραν ἐνέργειαν ἔχει ἡ κατάστασις κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ στροφορμὴ καί, ἑπομένως, καὶ ἡ μαγνητικὴ ροπή, ἔχει τὴν αὐτὴν φορὰν μὲ τὴν ἔντασιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, $M_I = +\frac{1}{2}$.

Ἡ διαφορὰ ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν καταστάσεων εἶναι

$$\Delta E = \mu_N \cdot g_N \cdot H \tag{21}$$

ὅπου μ_N, ἡ πυρηνικὴ μαγνητόνη. Ἡ σχέσις (21) γράφεται καὶ ὑπὸ τὴν μορφὴν (22), ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὁ ὁρισμὸς τῆς μ_N καὶ ὅτι $\gamma_N = \frac{e}{2M_p} \cdot g_N$ (ἐκ τῶν (18) καὶ (19)):

$$\Delta E = \gamma_N \frac{h}{2\pi} H \tag{22}$$

Τὴν τιμὴν τοῦ γ_N δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν διὰ μετρήσεως τῶν ΔE καὶ H, δι' ἁπλοῦ, σχετικῶς ὀργάνου, ὡς κατωτέρω.

6. Ὁ πυρηνικὸς μαγνητικὸς συντονισμός.

Τὴν ὑδρογονοῦχον οὐσίαν, τὴν ὁποίαν πρόκειται νὰ μελετήσωμεν, θέτομεν ἐντὸς ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου γνωστῆς ἐντάσεως, H_0. Τότε οἱ πυρῆνες τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου προσανατολίζονται κατὰ τοὺς δύο δυνατοὺς τρόπους (20). Ἀλλὰ οἱ σχετικῶς περισσότεροι ἐξ αὐτῶν εὑρίσκονται εἰς τὴν κατάστασιν μὲ τὴν μικροτέραν ἐνέργειαν. Ἐὰν ἤδη προσβάλωμεν τὴν οὐσίαν μὲ ἠλεκτρομαγνητικὴν ἀκτινοβολίαν τοιαύτης συχνότητος, ν_0, ὥστε ἡ ἐνέργεια $h\nu_0$ νὰ ἰσοῦται μὲ τὴν (22), μερικὰ ἐκ τῶν πρωτονίων χαμηλῆς ἐνεργείας θὰ διεγερθοῦν δι' ἀπορροφήσεως τῆς προσφερομένης ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας. Τότε ἐκπληροῦται ἡ συνθήκη

$$\nu_0 = \frac{\gamma_N}{2\pi} H_0 \tag{23}$$

καί, ὡς λέγομεν, ἐπιτυγχάνομεν συντονισμόν.

Ἡ συχνότης, ν_0, εἰς τὴν ὁποίαν παρατηρεῖται συντονισμός, ἐξαρτᾶται προφανῶς ἐκ τῆς H_0, ἡ ὁποία συνήθως ἀνέρχεται εἰς μερικὰς χιλιάδας Gauss. Διὰ τὴν περιοχὴν $H_0 = 1000 - 20000$ Gauss ἡ συχνότης συντονισμοῦ εὑρίσκεται εἰς τὴν περιοχὴν $\nu_0 = 5 - 100$ MHz, ἤτοι εἰς τὴν περιοχὴν τῶν βραχέων ραδιοφωνικῶν κυμάτων.

Ὅθεν εἰς τὰ ὄργανα πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ ἡ διεγείρουσα ἀκτινοβολία παράγεται ὑπὸ κυκλώματος ραδιοφωνικοῦ πομποῦ μικρᾶς ἰσχύος, τὸ ὁποῖον τροφοδοτεῖ μικρὸν σωληνοειδὲς εὑρισκόμενον πλησίον τοῦ δείγματος τῆς οὐσίας. Ὁ ἄξων τοῦ σωληνοειδοῦς αὐτοῦ εἶναι κάθετος πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, H_0. Τὸ ἐν λόγῳ κύκλωμα ὀνομάζεται ταλαντωτής.

Ἐν τέλει τὸ ὄργανον πρέπει νὰ εἶναι εἰς θέσιν νὰ ἀνιχνεύσῃ τὸ ὅτι ἐπῆλθε συντονισμός. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται δι' εἰδικῆς τινὸς ἠλεκτρονικῆς διατάξεως.

Κατ' ἀρχήν, δύνανται νὰ ὑπάρξουν δύο βασικῶς διάφοροι τύποι ὀργάνων πμσ. Εἰς τὸν ἕνα ἐξ αὐτῶν, ἡ ἔντασις H_0 τοῦ ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου διατηρεῖται σταθερά, μεταβάλλομεν δὲ τὴν συχνότητα, ν, τοῦ ταλαντωτοῦ ἕως ὅτου ἐπιτύχωμεν συντονισμόν.

Τὰ συνήθως ὅμως χρησιμοποιούμενα ὄργανα δι' ἐρευνητικοὺς σκοποὺς ἀνήκουν εἰς τὸν ἕτερον τύπον: Ἡ συχνότης τοῦ ταλαντωτοῦ διατηρεῖται σταθερὰ καὶ γνωστή, ν_0, αὐξομειοῦται δὲ καταλλήλως ἡ ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἐντὸς μικρᾶς περιοχῆς τιμῶν περὶ τὴν H_0.

7. Φασματόμετρα πμσ ὑψηλοῦ διαχωρισμοῦ.

Εἰς τὰς συνήθεις ἐφαρμογὰς τοῦ πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ δὲν ἐπιδιώκομεν τὴν μέτρησιν οὔτε τοῦ *I* οὔτε τοῦ γυρομαγνητικοῦ λόγου τῶν διαφόρων πυρήνων, διότι τὰ μεγέθη αὐτὰ εἶναι γνωστά· ἦσαν ἤδη γνωστὰ ἀπὸ μακροῦ ἐκ τῆς μελέτης τῆς ὑπερλεπτῆς ὑφῆς τῶν γραμμῶν τῶν ἀτομικῶν φασμάτων.

Εἰς τὰ ἐν χρήσει λίαν εὐαίσθητα ὄργανα παρατηροῦμεν τὸν μαγνητικὸν συντονισμὸν ἑνὸς μόνον ὡρισμένου πυρῆνος, συνήθως δὲ τοῦ πρωτονίου. Ἡ διεγείρουσα συχνότης (τοῦ ταλαντωτοῦ) διατηρεῖται σταθερά, ἡ δὲ ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου εἶναι σχεδὸν σταθερά, ὅση περίπου προβλέπεται ὑπὸ τῆς (23). Ὁ σκοπὸς τῆς μετρήσεως εἶναι ἡ διάκρισις μεταξὺ τῶν διαφόρων εἰδῶν πρωτονίων εἰς τὸ μόριον τῆς ὑπὸ μελέτην οὐσίας, ὡς ἑξῆς:

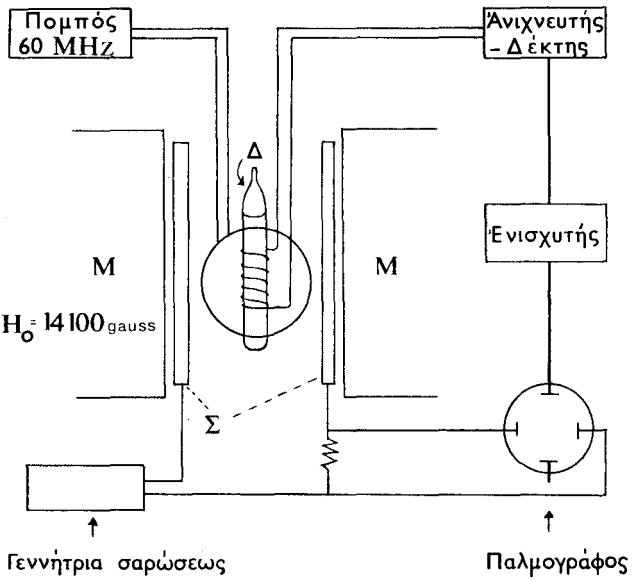
Μολονότι τὸ ἐξωτερικὸν μαγνητικὸν πεδίον εἶναι λίαν ὁμοιογενὲς εἰς τὸν χῶρον τὸν ὁποῖον καταλαμβάνει τὸ δεῖγμα τῆς οὐσίας, ἐν τούτοις δὲν ὑφίστανται τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς ἔντασιν μαγνητικοῦ πεδίου ὅλα τὰ πρωτόνια. Διότι τὰ πρωτόνια περιβάλλονται ὑπὸ τῶν ἠλεκτρονίων τῶν χημικῶν δεσμῶν τοῦ μορίου, τὰ ὁποῖα γενικῶς ἐνεργοῦν ὡς προστατευτικὴ ἀσπίς. Ἀλλ', ὡς εἶναι προφανές, ἡ ἀποτελεσματικότης τῆς προασπίσεως αὐτῆς θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ εἶδος τῶν χημικῶν δεσμῶν πρὸς τοὺς ὁποίους γειτνιάζει τὸ ὑπ' ὄψιν πρωτόνιον. Οὕτω τὰ πρωτόνια ἑνὸς μορίου διακρίνονται εἰς διάφορα εἴδη. Εἰς τὸ αὐτὸ εἶδος κατατάσσονται ὅλα τὰ συντακτικῶς ἰσοδύναμα πρωτόνια.

Κλασσικὸν παράδειγμα εἶναι τὰ πρωτόνια τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, CH_3CH_2OH, τὰ ὁποῖα διακρίνονται εἰς τρία εἴδη, τὰ μεθυλικὰ (3), τὰ μεθυλενικὰ (2) καὶ τὸ ὑδροξυλικόν. Τὰ πρωτόνια τοῦ αὐτοῦ εἴδους εὑρίσκονται εἰς τὴν αὐτὴν ἔντασιν μαγνητικοῦ πεδίου (λόγῳ ἴσης προασπίσεως), ἡ ὁποία ὅμως διαφέρει κατά τι εἰς τὰ πρωτόνια τῶν ἄλλων εἰδῶν. Ἡ μικρὰ αὐτὴ διαφορὰ ἔχει ὡς συνέπειαν νὰ μὴ πραγματοποιῆται συντονισμὸς συγχρόνως, παρὰ μόνον εἰς τὰ πρωτόνια ἑνὸς εἴδους.

Ἐὰν ὅμως μεταβάλλωμεν τὴν τιμὴν τῆς ἐντάσεως *H*, ἐντὸς μικρᾶς περιοχῆς, διατηροῦντες σταθερὰν τὴν διεγείρουσαν συχνότητα, θὰ παρατηροῦμεν νὰ ἐπέρχεται συντονισμὸς διαδοχικῶς διὰ τὰ διάφορα εἴδη πρωτονίων εἰς διαφόρους τιμὰς τῆς *H*. Τοῦτο ἀποτελεῖ τὴν βασικὴν ἀρχὴν τῆς λειτουργίας τῶν συνήθων φασματομέτρων πμσ, αἱ δὲ παρατηρούμεναι διαφοραὶ ἐκφράζονται ὡς «χημικὴ μετατόπισις», ὡς περιγράφεται κατωτέρω.

Τὸ σχῆμα 133 δεικνύει ἐν γενικαῖς γραμμαῖς τὴν λειτουργίαν ἑνὸς

τοιούτου φασματομέτρου. Τὸ δεῖγμα τῆς οὐσίας τίθεται ἐντὸς μικροῦ σωληνίσκου, Δ, μεταξὺ τῶν πόλων ἰσχυροῦ ἠλεκτρομαγνήτου, Μ, ὁ ὁποῖος διατηρεῖ λίαν ὁμοιογενὲς μαγνητικὸν πεδίον σταθερᾶς ἐντάσεως H_0. Εἰς τὴν H_0, προστίθεται ἡ ἔντασις H_Σ ἑνὸς βοηθητικοῦ μα-



Σχ. 133. Σχηματικὴ παράστασις τῶν κυρίων ἐξαρτημάτων καὶ τῆς λειτουργίας συνήθους φασματομέτρου πμσ ὑψηλοῦ διαχωρισμοῦ.

γνητικοῦ πεδίου παραλλήλως πρὸς τὸ H_0, τὸ ὁποῖον δημιουργεῖται ὑπὸ δύο πηνίων, Σ. Αὐτὰ ὀνομάζονται πηνία σαρώσεως, ἐπειδὴ ἡ ὑπ' αὐτῶν προκαλουμένη ἔντασις H_Σ «σαρώνει» μίαν μικρὰν περιοχὴν ὀλίγων χιλιοστῶν τῆς Gauss. Τὰ πηνία σαρώσεως διαρρέονται ὑπὸ συνεχοῦς ρεύματος ἐντάσεως αὐξανομένης γραμμικῶς ἀπὸ τοῦ μηδενὸς μέχρι τῆς καταλλήλου τιμῆς (τὸ ρεῦμα τοῦτο παρέχεται ὑπὸ τῆς γεννητρίας σαρώσεως). Οὕτως ἡ ὁλικὴ ἔντασις μαγνητικοῦ πεδίου περὶ τὸ δεῖγμα εἶναι

$$H = H_0 + H_\Sigma \tag{24}$$

Ἀλλ' ἐπειδὴ ἡ H_0 εἶναι τῆς τάξεως τῶν 10.000 Gauss, ἐνῷ ἡ H_Σ τῆς τῶν 0.010 Gauss, ἡ σάρωσις ἀποτελεῖ πράγματι μεταβολὴν τῆς συνολικῆς ἐντάσεως H, τῆς τάξεως τοῦ ἑνὸς ἑκατομμυριοστοῦ. Ὅθεν

καὶ ἡ ἀνάγκη μεγάλης ὁμοιογενείας τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου.

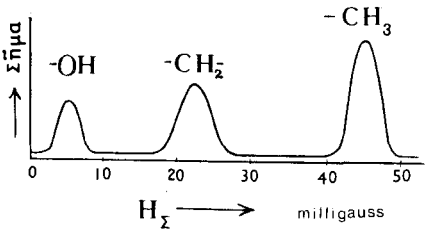
Πομπὸς βραχέων κυμάτων μικρᾶς ἰσχύος καὶ σταθερᾶς συχνότητος, ν_0, τροφοδοτεῖ ἓν πηνίον τοποθετημένον ἑκατέρωθεν τοῦ δείγματος μὲ τὸν ἄξονα κάθετον πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου. Τὸ πηνίον τοῦτο δημιουργεῖ ἐντὸς τοῦ δείγματος ἐναλλασσόμενον μαγνητικὸν πεδίον τῆς αὐτῆς συχνότητος, ν_0. Οὕτω τὸ δεῖγμα εὑρίσκεται συνεχῶς ὑπὸ τὴν προσβολὴν ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας σταθερᾶς συχνότητος. Ὅταν δέ, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς σαρώσεως, ἡ H λάβῃ ὡρισμένην τιμήν, ἔστω H_1, πρωτόνια ὡρισμένου εἴδους θὰ ἀπορροφήσουν ἐνέργειαν (πράγματι ἕνα μικρὸν ποσοστὸν τῶν πρωτονίων τοῦ ὑπ' ὄψιν εἴδους) καὶ θὰ διεγερθοῦν ἀπὸ τῆς καταστάσεως $M_I = \frac{1}{2}$ εἰς τὴν $M_I = -\frac{1}{2}$ (βλ. σχ. 132).

Ἡ ἐπάνοδος διηγερμένων πυρήνων εἰς τὴν ἐνεργειακῶς χαμηλοτέραν κατάστασιν γίνεται διὰ πολυπλόκου μηχανισμοῦ (βασιζομένου ἐπὶ τῶν φαινομένων μεταπτώσεως στρόβου), ἀποτέλεσμα τοῦ ὁποίου εἶναι ἡ ἐκπομπὴ ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας κατὰ διεύθυνσιν κάθετον πρὸς τὴν H. Ταύτην συλλαμβάνει ὁ ἀνιχνευτὴς (ραδιοφωνικὸς δέκτης) διὰ μικροῦ πηνίου, τὸ ὁποῖον περιβάλλει τὸ δεῖγμα καὶ ἡ διεύθυνσις τοῦ ἄξονος τοῦ ὁποίου εἶναι κάθετος πρὸς τὴν H, ὡς ἐπίσης καὶ πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ πηνίου τοῦ πομποῦ. Τοῦτο εἶναι τὸ λεγόμενον «σῆμα». Εἶναι προφανὲς ὅτι τὸ μέγεθος τοῦ σήματος εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν πρωτονίων τὰ ὁποῖα ὑπέστησαν διέγερσιν, ὁ ὁποῖος πάλιν εἶναι ἀνάλογος τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ ὁμοειδῶν πρωτονίων.

Τὸ σῆμα ἐν συνεχείᾳ ἐνισχύεται καὶ ἐμφανίζεται ἐπὶ τῆς ὀθόνης παλμογράφου (ἢ καταγράφεται δι' αὐτογραφικοῦ ὀργάνου) ὡς κατακόρυφος ἀπόκλισις, ἐνῶ συγχρόνως ἡ τετμημένη του ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν τιμὴν τῆς ἐντάσεως τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου. Οὕτω λαμβάνομεν διαγράμματα ὡς π.χ. τὸ σχῆμα 134, τὰ ὁποῖα ὀνομάζομεν φάσματα πμσ.

Ἀναλόγως τῶν ἀπαιτήσεων τῆς ἐρεύνης διάφορα ὄργανα χρησιμοποιοῦν διαφόρους τιμὰς τῆς διεγειρούσης συχνότητος ν_0. Ὡς εἶναι εὐνόητον εἰς ἑκάστην συγκεκριμένην ν_0 ἀντιστοιχεῖ μία ὡρισμένη H_0 κατὰ τὴν σχέσιν συντονισμοῦ (23).

Ὁ ἐπιτυγχανόμενος διαχωρισμὸς τῶν αἰχμῶν εἰς τὸ φάσμα εἶναι τόσον καλύτερος, ὅσον μεγαλύτεραι εἶναι αἱ ν_0 καὶ H_0 τοῦ ὀργάνου. Ἀφ' ἑτέρου ἡ ἀνομοιογένεια τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου διευρύνει τὰς αἰχμὰς καί, ἑπομένως, βλάπτει τὸν διαχωρισμόν. Τεχνικῶς δέ, εἶναι δύσκο-



Σχ. 134. Φάσμα πμσ τοῦ μορίου CH_3CH_2OH.
$\nu_0 = 40$ MHz, $H_0 = 9.400$ gauss.

λος ἡ κατασκευὴ λίαν ἰσχυρῶν μαγνητικῶν πεδίων μὲ τὸν ἀπαιτούμενον ὑψηλὸν βαθμὸν ὁμοιογενείας 1 : 10^6.

Φάσματα ὡς τὸ τοῦ σχήματος 134 χαρακτηρίζονται ὡς χαμηλοῦ διαχωρισμοῦ. Τὸ αὐτὸ φάσμα διὰ τελειοτέρου, ὀργάνου, ὑψηλοῦ διαχωρισμοῦ, ἐμφανίζεται ὡς εἰς τὸ σχῆμα 135.

8. Ἡ χημικὴ μετατόπισις.

Ὡς εἴπομεν, τὰ πρωτόνια ἑνὸς μορίου προασπίζονται μαγνητικῶς ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ νέφους τὸ ὁποῖον τὰ περιβάλλει. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου εἰς τὴν περιοχὴν ἑνὸς συγκεκριμένου πρωτονίου δὲν εἶναι ἴση πρὸς τὴν ἐξωτερικήν, H, ἀλλὰ κατά τι μικροτέρα. Ἡ μικρὴ αὐτὴ διαφορὰ πρέπει νὰ τεθῇ ἀνάλογος τῆς ἐντάσεως H διότι ἡ προάσπισις προκαλεῖται ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἐπὶ τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τῶν ἠλεκτρονίων καί, ἑπομένως, αὐξάνει μετὰ τῆς H.

Ἄρα τὸ πρωτόνιον εὑρίσκεται πράγματι εἰς μαγνητικὸν πεδίον ἐντάσεως $H\,(1 - \sigma)$, ὅπου, σ μία ἀδιάστατος σταθερὰ προασπίσεως. Ἡ σ ὅμως πρέπει νὰ ἔχῃ διαφορετικὴν τιμὴν διὰ τὰ διάφορα μὴ χημικῶς ἰσοδύναμα πρωτόνια, ἐφ' ὅσον ταῦτα περιβάλλονται γενικῶς ὑπὸ διαφορετικοῦ ἠλεκτρονιακοῦ νέφους.

Ἡ σταθερὰ προασπίσεως ἔχει γενικῶς μικρὰν τιμήν, περίπου 10^{-5}. Εἶναι ὅμως προφανὲς ὅτι ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι αὕτη, εἰς τόσον μεγαλυτέραν ἔντασιν H θὰ παρατηρηθῇ συντονισμὸς τοῦ ὑπ' ὄψιν πρωτονίου. Οὕτως αἱ αἰχμαὶ τοῦ φάσματος διὰ τὰ διάφορα εἴδη πρωτονίων παρουσιάζουν μεταξύ των μετατόπισιν, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 134. Αὕτη ὀνομάζεται χημικὴ μετατόπισις, προφανῶς διότι ἀποκαλύπτει πόσα χημικῶς μὴ ἰσοδύναμα εἴδη πρωτονίων ὑπάρχουν εἰς τὸ μόριον.

Ἑκάστη αἰχμὴ ἀντιστοιχεῖ εἰς ἓν εἶδος χημικῶς (καὶ μαγνητικῶς) ἰσοδυνάμων πρωτονίων. Εἶναι χαρακτηριστικὸν ὅτι τὰ ἐμβαδὰ τῶν ἐπιφανειῶν ὑπὸ τὰς αἰχμάς τοῦ φάσματος τῆς CH_3CH_2OH εὑρίσκονται εἰς σχέσιν 1 : 2 : 3 κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὸ πλῆθος τῶν πρωτονίων ἑκάστου εἴδους.

Ἐὰν ἡ χημικὴ μετατόπισις ἐξεφράζετο ἁπλῶς ὡς ἡ διαφορά, ΔH, δύο αἰχμῶν εἰς milligauss, τὰ ἀποτελέσματα θὰ διέφερον ἀπὸ ὀργάνου εἰς ὄργανον, διότι ὡς εἴπομεν διάφορα ὄργανα εἶναι δυνατὸν νὰ ἐργάζωνται μὲ διάφορον τιμὴν διεγειρούσης συχνότητος, ν_0. Εἰς ἕτερον ὄργανον μὲ διπλασίαν ν_0 (ἄρα καὶ διπλασίαν H_0) ἡ ΔH εἰς milligauss ἐμφανίζεται ἐπίσης διπλασία. Ἀλλ' εἶναι προφανὲς ὅτι ὁ λόγος $\Delta H/\nu_0$ ἢ $\Delta H/H_0$ εἶναι σταθερός.

Ὅθεν, τὴν χημικὴν μετατόπισιν, δ, ἐκφράζομεν ὡς σχετικόν, ἀδιάστατον μέγεθος καὶ ὁρίζομεν διὰ τῆς

$$\delta = \frac{H - H_r}{H_r} \tag{25}$$

ὅπου H_r εἶναι ἡ ἔντασις εἰς τὴν ὁποίαν ἐμφανίζεται (ὑπὸ τὴν ἰδίαν ν_0) ἡ αἰχμὴ τῶν πρωτονίων μιᾶς οὐσίας χρησιμοποιουμένης κατὰ συνθήκην ὡς οὐσίας ἀναφορᾶς. Θέτομεν δηλ. κατὰ συνθήκην διὰ τὰ πρωτόνια ἀναφορᾶς $\delta_r = 0$.

Ὡς πρωτόνια ἀναφορᾶς δύνανται κατὰ τὰς περιστάσεις νὰ χρησιμεύσουν τὰ τοῦ διαλύτου π.χ. H_2O, C_6H_6 ἀκετόνης κλπ. Μία εὐρέως χρησιμοποιουμένη ὡς πρότυπος κλίμαξ λαμβάνει ὡς πρωτόνια ἀναφορᾶς τὰ τοῦ τετραμεθυλοσιλανίου $Si(CH_3)_4$ διὰ τὰ ὁποῖα τίθεται $\delta = 0$. Ὡς πρὸς αὐτὸ τὸ πρότυπον αἱ χημικαὶ μετατοπίσεις τῶν πλείστων ἐκ τῶν συνήθων οὐσιῶν εἶναι ἀρνητικαί, μέχρι περίπου -10×10^{-6}. Ἕνας ἁπλοῦς τρόπος χρήσεως αὐτοῦ εἶναι νὰ εἰσαγάγωμεν μίσν μικρὰν ποσότητα τετραμεθυλοσιλανίου ἐντὸς τῆς ὑπὸ μελέτην ὑγρᾶς οὐσίας, ὁπότε τὸ λαμβανόμενον φάσμα τῆς οὐσίας περιέχει καὶ μίαν αἰχμὴν εἰς τὴν θέσιν $\delta = 0$.

Συνήθως ἡ τιμὴ τῆς δ ἐκφράζεται εἰς ἑκατομμυριοστὰ (ppm) εἰς κλίμακα 0 ἕως -10 (παραλείπομεν δηλ. τὴν τάξιν μεγέθους 10^{-6} ὡς αὐτονόητον). Ἐπὶ παραδείγματι ἡ δ τῶν πρωτονίων τοῦ ὕδατος εἶναι -5.2 ppm, ἡ τοῦ χλωροφορμίου -7.7 κλπ.

Ἡ δ τοῦ θειικοῦ ὀξέος, πυκνότητος 1.857, εἶναι -10.0. Μία ἄλλη κλίμαξ ἐκφράσεως τῆς χημικῆς μετατοπίσεως εἶναι ἡ κλίμαξ τ. Εἰς αὐτὴν τίθεται $\tau = 0$ διὰ τὸ θειικὸν ὀξὺ καὶ $\tau = +10$ διὰ τὸ $Si(CH_3)_4$. Ὡς εἶναι προφανὲς αἱ τιμαὶ τῆς τ διὰ τὰ διάφορα συνήθη πρωτόνια θὰ εἶναι θετικαὶ καὶ δὴ $\tau - \delta = 10$, ἤτοι

$$\tau = \delta + 10 \tag{26}$$

Εἰς τὴν κλίμακα αὐτὴν τὸ ὕδωρ ἔχει $\tau = 4.8$, τὸ χλωροφόρμιον 2.3 κλπ.

Ἡ κλίμαξ τ εἶναι πλέον εὔχρηστος. Ἀλλὰ ἡ δ ἔχει πλέον ἄμεσον φυσικὴν σημασίαν. Οὕτως, ἡ δ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὅτι ἐκφράζει τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῶν σταθερῶν προασπίσεως τῶν συγκρινομένων πρωτονίων

$$\delta = \sigma - \sigma_r \tag{27}$$

Ἐάν, ὡς εἴπομεν, ἡ ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ὑπὸ τὸ προστατευτικὸν ἠλεκτρονιακὸν νέφος εἶναι $H_{\pi\upsilon\varrho}$, ὁ πρότυπος πυρὴν συντονίζεται εἰς ἐξωτερικὴν ἔντασιν H_r καὶ ὁ ὑπὸ σύγκρισιν εἰς H, τότε ἰσχύουν αἱ σχέσεις:

$$\begin{aligned} H_{\pi\upsilon\varrho} &= H\,(1 - \sigma) \\ H_{\pi\upsilon\varrho} &= H_r\,(1 - \sigma_r) \end{aligned} \tag{28}$$

Ἐὰν ἀντικαταστήσωμεν τὰς σ καὶ σ_r ἐκ τῶν (28) εἰς τὴν (27) εὑρίσκομεν τὴν σχέσιν (25) διὰ τῆς ὁποίας ὡρίσαμεν τὴν δ.

Πολλὰ ὄργανα δύνανται νὰ μετρήσουν τὴν ἀπόστασιν δύο αἰχμῶν τοῦ φάσματος ὄχι ὡς διαφορὰν ἐντάσεως, $H - H_r$, κατὰ τὴν (25), ἀλλ' ἀκριβέστερον ὡς διαφορὰν συχνότητος, $\Delta\nu$ (εἰς κύκλους ἀνὰ δευτερόλεπτον). Χάριν ἁπλουστεύσεως, θὰ ἠδύνατο νὰ λεχθῇ, ὅτι ταῦτα ὑπολογίζουν τὴν διαφορὰν $\Delta\nu$ ἡ ὁποία θὰ ἔπρεπε νὰ ἀφαιρεθῇ ἀπὸ τὴν ν_0, ἢ νὰ προστεθῇ, οὕτως ὥστε ἡ αἰχμὴ τοῦ ὑπ' ὄψιν πρωτονίου νὰ μὴ ἐμφανισθῇ εἰς ἔντασιν H ἀλλὰ εἰς H_r. Ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας, δύναται εὐκόλως νὰ διαπιστωθῇ, ὡς κατωτέρω, ὅτι ἡ χημικὴ μετατόπισις εἶναι

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \tag{29}$$

Διότι: ἐάν, ὡς εἴπομεν, ὁ συντονισμὸς ἐπιτυγχάνεται ὅταν $\nu_0 = H\gamma/2\pi$, τότε διὰ νὰ ἐμφανισθῇ ἡ αἰχμὴ τοῦ αὐτοῦ πρωτονίου εἰς H_r θὰ ἔπρεπε ἡ διεγείρουσα συχνότης νὰ ἦτο $\nu_0 - \Delta\nu = H_r\,\gamma/2\pi$. Λαμβάνοντες ἤδη τὴν διαφορὰν $H - H_r$, ἔχομεν:

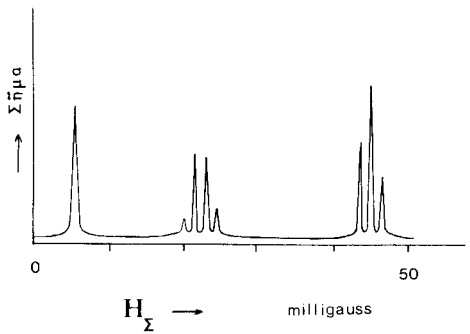
$$H - H_r = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma} - \frac{2\pi(\nu_0 - \Delta\nu)}{\gamma} = \frac{2\pi\Delta\nu}{\gamma}$$

Ἀλλά, ἐπειδὴ $2\pi/\gamma = H/\nu_0$ καὶ $H \cong H_r$ θὰ ἔχωμεν τελικῶς:

$$\delta = \frac{H - H_r}{H_r} = \frac{H - H_r}{H} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0}$$

9. Ἡ πολλαπλότης τῶν αἰχμῶν.

Ὡς εἴδομεν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ἕκαστον εἶδος συντακτικῶς ἰσοδυνάμων πρωτονίων δημιουργεῖ μίαν αἰχμὴν εἰς τὸ φάσμα πμσ, ὡς τὸ σχῆμα 134. Τοιαύτην μορφὴν ἔχουν τὰ φάσματα χαμηλοῦ διαχωρισμοῦ. Εἰς φάσματα λαμβανόμενα διὰ τελειοτέρων ὀργάνων, ὑψηλοῦ δηλ. διαχωρισμοῦ, αἱ αἰχμαὶ ἐμφανίζονται γενικῶς ὡς πλειάδες, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 135. Ἡ αἰχμή, δηλ., τῶν μεθυλικῶν πρωτονίων εἶναι μία τριάς, ἡ δὲ τῶν μεθυλενικῶν τετράς.



Σχ. 135. Φάσμα πμσ ὑψηλοῦ διαχωρισμοῦ τοῦ μορίου CH_3CH_2OH.

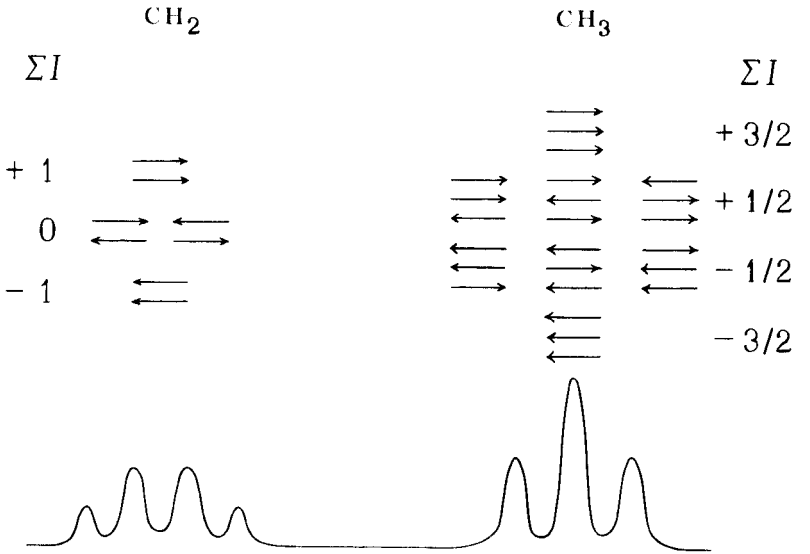
Ἡ πολλαπλότης τῶν αἰχμῶν ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν ἑρμηνείαν τοῦ φάσματος, πρὸς καθορισμὸν τῆς συντάξεως τοῦ μορίου καὶ ὁ μηχανισμός, διὰ τοῦ ὁποίου αὕτη προκαλεῖται, πρέπει νὰ γίνῃ κατανοητός.

Ἐν πρώτοις ὀφείλει νὰ τονισθῇ ὅτι δὲν πρόκειται περὶ χημικῆς τινος μετατοπίσεως. Εἰς τὴν χημικὴν μετατόπισιν, ἡ ἀπόστασις μεταξὺ δύο αἰχμῶν αὐξάνει μὲ τὴν ἔντασιν τοῦ ἐφαρμοζομένου μαγνητικοῦ πεδίου καὶ μάλιστα εἶναι ἀνάλογος αὐτῆς. Ἀλλ' ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν συνιστωσῶν μιᾶς πλειάδος παραμένει σταθερά, εἶναι δηλ. ἀνεξάρτητος τῆς H_0. Δηλ. πρὸς ἑρμηνείαν τῆς πολλαπλότητος δὲν δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι, ὑπάρχουν, π.χ. εἰς τὸ μόριον τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, τρία εἴδη μεθυλικῶν πρωτονίων καὶ τέσσαρα μεθυλενικῶν.

Ὁ μηχανισμὸς διὰ τοῦ ὁποίου προκαλεῖται ἡ πολλαπλότης μιᾶς αἰχμῆς ἔγκειται εἰς τὴν ἀλληλεπίδρασιν μεταξὺ τῶν μαγνητικῶν ροπῶν γειτονικῶν ὁμάδων πρωτονίων, ὡς κατωτέρω.

Εἰς τὸ ὑπ' ὄψιν μόριον CH_3-CH_2-OH αἱ μαγνητικαὶ ροπαὶ τῶν

δύο πρωτονίων τοῦ $-CH_2-$ δύνανται νὰ ἔχουν τέσσαρας δυνατοὺς συνδυασμοὺς προσανατολισμοῦ ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 136. Ἐπειδὴ ὅμως οἱ δύο ἐξ αὐτῶν, κατὰ τοὺς ὁποίους, αἱ στροφορμαὶ εἶναι ἀντιπαράλληλοι, ἀντιστοιχοῦν (λόγῳ τῆς ἀρχῆς τοῦ ἀδιακρίτου) εἰς μίαν κατάστασιν, αἱ δυναταὶ τιμαὶ συνισταμένης μαγνητικῆς ροπῆς (διὰ δύο ἰσοδύναμα πρωτόνια) εἶναι τρεῖς. Ἂς ἴδωμεν πρῶτον, τί ἐπίδρασιν ἔχει τοῦτο ἐπὶ τῶν πρωτονίων τῆς γειτονικῆς ὁμάδος ἤτοι τῶν CH_3.



Σχ. 136. Δυνατοὶ ἀμοιβαῖοι προσανατολισμοὶ τῶν στροφορμῶν δύο καὶ τριῶν πρωτονίων.

Τὴν στιγμὴν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἔντασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου λαμβάνει κατάλληλον τιμὴν ὥστε νὰ ἐπέλθῃ συντονισμὸς τῶν πρωτονίων τοῦ CH_3- θὰ ὑπάρχουν τριῶν εἰδῶν μόρια ἀλκοόλης, διαφέροντα ὡς πρὸς τὴν στιγμιαίαν τιμὴν τῆς ΣI τῶν δύο πρωτονίων $-CH_2-$. Ἐὰν ἡ συνισταμένη μαγνητικὴ ροπὴ τῶν μεθυλενικῶν πρωτονίων (CH_2) εἶναι μηδέν, οὐδεμίαν μεταβολὴν ὑφίσταται ἡ προάσπισις τῶν μεθυλικῶν $-CH_3$. Διὰ τοιαῦτα μόρια ἡ, αἰχμὴ συντονισμοῦ ἐμφανίζεται εἰς τὴν κανονικὴν τιμὴν ἐντάσεως H. Αὕτη εἶναι ἡ μεσαία τῆς δεξιᾶς τριάδος τοῦ σχήματος 136. Εἰς τὰ λοιπὰ ὅμως μόρια ἀλκοόλης, εἰς τὰ ὁποῖα συμβαίνει αἱ στροφορμαὶ τῶν πρωτονίων $-CH_2-$ νὰ εἶναι παράλληλοι, τοῦτο ἐπηρεάζει, θετικῶς ἢ ἀρνητικῶς, τὴν ἔντασιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου εἰς τὴν περιοχὴν τῶν γειτονικῶν πρω-

τονίων, τοῦ CH_3-, τὰ ὁποῖα, ὡς ἐκ τούτου, ἐμφανίζουν συντονισμὸν εἰς τιμὰς ἐξωτερικῆς ἐντάσεως κατά τι μικροτέραν καὶ μεγαλυτέραν. Αὗται εἶναι αἱ δύο ἑκατέρωθεν αἰχμαὶ τῆς τριάδος τοῦ CH_3-· Ἡ ἐνεργειακὴ ἀπόστασις μιᾶς οἱασδήποτε ἐξ αὐτῶν ἀπὸ τῆς κεντρικῆς ὀνομάζεται σταθερὰ συζεύξεως τῶν στροφορμῶν.

Τὸ ὅτι ἡ κεντρικὴ αἰχμὴ τῆς τριάδος τοῦ CH_3- ἔχει ἔντασιν διπλασίαν τῆς τῶν δύο ἄλλων, ἑρμηνεύεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ κατάστασις τῶν δύο μεθυλενικῶν πρωτονίων κατὰ τὴν ὁποίαν ταῦτα ἔχουν $\Sigma I = 0$ δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ κατὰ δύο τρόπους.

Ἂς ἴδωμεν τώρα καὶ τὴν ἀντίστροφον ἐπίδρασιν ἤτοι, τὴν τῶν μεθυλικῶν πρωτονίων ἐπὶ τοῦ συντονισμοῦ τῶν μεθυλενικῶν. Ὡς δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα 136, αἱ δυναταὶ τιμαὶ τῆς ΣI τριῶν πρωτονίων εἶναι τέσσαρες. Ὅθεν ἑρμηνεύεται ἡ τετραπλότης τῆς αἰχμῆς τῶν μεθυλενικῶν πρωτονίων, ὡς καὶ ἡ σχέσις ἐντάσεως τῶν τεσσάρων συνιστωσῶν αὐτῆς 1 : 3 : 3 : 1, κατὰ τρόπον ἀκριβῶς ἀνάλογον ὡς ἀνωτέρω.

Ἐὰν προσέξωμεν τὴν αἰχμὴν τοῦ ὑδροξυλικοῦ πρωτονίου $-OH$ εἰς τὸ σχῆμα 135, θὰ διαπιστώσωμεν ὅτι ἡ ἀλληλεπίδρασις τῶν στροφορμῶν γειτονικῶν πρωτονίων δὲν ἔχει πάντοτε ὡς ἀποτέλεσμα τὸν ὡς ἄνω περιγραφέντα διαχωρισμὸν μιᾶς αἰχμῆς εἰς πλειάδα. Ἐν προκειμένῳ διαπιστοῦται ὅτι ἡ κατάστασις τῶν πρωτονίων $-CH_2-$ οὐδεμίαν ἀσκεῖ ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ πρωτονίου $-OH$. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν παρεμβολὴν ἑνὸς λίαν ἠλεκτραρνητικοῦ ἀτόμου ἤτοι τοῦ O, ἡ ὁποία συνεπάγεται δυνατότητα ἰονισμοῦ τοῦ πρωτονίου $-OH$ καί, περαιτέρω, ἀνταλλαγὴν μετ' ἄλλων πρωτονίων τοῦ περιβάλλοντος.

Μία ἄλλη παρατήρησις εἶναι ὅτι ἀλληλεπίδρασις στροφορμῶν παρατηρεῖται μεταξὺ πρωτονίων, γειτονικῶν μέν, ἀλλὰ μὴ ἰσοδυνάμων. Αἱ στροφορμαὶ τῶν πρωτονίων τῆς αὐτῆς ὁμάδος δὲν ἀλληλεπιδροῦν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς ἕνα κανόνα ἐπιλογῆς, ἀνάλογον πρὸς τὸν κανόνα τῆς ἀπαγορεύσεως τῶν διασυνδυασμῶν τῆς ἠλεκτρονιακῆς φασματοσκοπίας.

Εἰς πολυπλοκώτερα ὀργανικὰ μόρια ἡ χημικὴ μετατόπισις μεταξὺ τῶν αἰχμῶν δύο ὁμάδων πρωτονίων εἶναι δυνατὸν νὰ εἶναι σχετικῶς μικρά, οὕτως ὥστε ὑπὸ συνθήκας ὑψηλοῦ διαχωρισμοῦ, νὰ μὴ εἶναι εὔκολος ἡ διάκρισις μεταξὺ τῶν διαφόρων πλειάδων. Περαιτέρω, εἶναι δυνατὸν ἓν εἶδος πρωτονίων νὰ ὑφίσταται τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ΣI πολλῶν ἄλλων εἰδῶν. Τότε, ὡς εἶναι εὐνόητον, τὸ φάσμα πμσ — ὑψηλοῦ διαχωρισμοῦ εἶναι λίαν πολύπλοκον, ἡ δὲ ἑρμηνεία του ἀπαιτεῖ χρησιμοποίησιν τῶν μεθόδων τῆς Κβαντομηχανικῆς.

Ἐν τούτοις, παρὰ τὰς ἐνδεχομένως ἀπαντωμένας δυσχερείας, ἡ ἑρμηνεία τῶν φασμάτων πμσ παρέχει συνήθως σημαντικὰς πληροφο-

ρίας ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰς λεπτομερείας τῆς συντάξεως τοῦ μορίου, πολλάκις δὲ τοιαύτας μὴ δυναμένας νὰ ἀποκαλυφθοῦν δι' ἄλλων μεθόδων.

Εἰς τὰ ὡς ἄνω, περιεγράψαμεν ἐν ὀλίγοις τὸν πυρηνικὸν μαγνητικὸν συντονισμὸν τοῦ πυρῆνος ^{1}H, ἤτοι τοῦ πρωτονίου. Ὑπάρχουν, ὅμως, καὶ ἄλλοι πυρῆνες προσφερόμενοι διὰ μελέτας πμσ, ὡς εἶναι π.χ. ὁ πυρὴν ^{19}F. Ὡς εἶναι εὐνόητον, διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν σῆμα συντονισμοῦ διὰ τοιούτους πυρῆνας πρέπει αἱ ν_0 καὶ H_0 τοῦ ὀργάνου νὰ προσαρμοσθοῦν καταλλήλως.